

## CONDUCTIVE POLYMER MOLDED PRODUCT AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

**Publication number:** JP8053566

**Publication date:** 1996-02-27

**Inventor:** SATO MASAHIRO

**Applicant:** NIPPON ELECTRIC CO

**Classification:**

- **international:** C08G61/12; C08G73/00; C08J5/00; C08J9/28;  
C08G61/00; C08G73/00; C08J5/00; C08J9/00; (IPC1-7): C08J9/28; C08G61/12; C08G73/00; C08J5/00

- **european:**

**Application number:** JP19940188148 19940810

**Priority number(s):** JP19940188148 19940810

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP8053566

**PURPOSE:** To obtain a sponge-like conductive polymer molded product containing a lightweight conductive polymer capable of being molded into an arbitrary shape as a continuous phase, and further to obtain the simple method for producing the same. **CONSTITUTION:** The sponge-like conductive polymer molded product containing a conductive polymer as a continuous phase. The method for producing the sponge-like conductive polymer includes a method comprising cooling polyaniline or its derivative containing a solvent in an arbitrary shape container and subsequently removing the frozen solvent, and a method comprising cooling a solution containing aniline or its derivative as a monomer, a protonic acid and an oxidizing agent to freeze the solvent, and subsequently polymerizing the monomer at a temperature below the melting point of the solvent. A pyrrole polymer or a pyrrole derivative polymer as a conductive polymer is produced by a method comprising cooling a solution containing an oxidizing agent to freeze a solvent, and subsequently polymerizing pyrrole or a pyrrole derivative at a temperature below the freezing point of the solvent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-53566

(43)公開日 平成8年(1996)2月27日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 9/28	101			
C 08 G 61/12	N L J			
	73/00	N T B		
C 08 J 5/00	C E Z			

審査請求 有 請求項の数5 O L (全4頁)

(21)出願番号	特願平6-188148	(71)出願人 000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22)出願日	平成6年(1994)8月10日	(72)発明者 佐藤 正春 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54)【発明の名称】導電性高分子成形体およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 軽量で任意の形状に成形可能な導電性高分子を連続相とするスポンジ状の導電性高分子成形体およびその簡便なる製造方法を提供する。

【構成】 導電性高分子を連続相とするスポンジ状の導電性高分子成形体であって、その製造方法としては、溶剤を含むボリアニリンもしくはその誘導体を任意の成形容器中で冷却し溶剤を凍結させた後溶剤を取り除く方法、モノマーであるアニリンもしくはアニリン誘導体とプロトン酸・酸化剤を含む溶液を冷却して溶剤を凍結させた後溶剤の融解温度以下で重合する方法がある。ビロールもしくはビロール誘導体は、酸化剤を含む溶液を冷却して溶剤を凍結させた後溶剤の融解温度以下で重合する方法で製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性高分子を連続相とするスponジ状の導電性高分子成形体。

【請求項2】導電性高分子がポリアニリン、ポリアニリン誘導体、ポリピロール、もしくはポリピロール誘導体であることを特徴とする請求項1記載の導電性高分子成形体。

【請求項3】溶剤を含むポリアニリンもしくはポリアニリン誘導体を任意の成形容器中で冷却し溶剤を凍結させた後、溶剤を取り除くことを特徴とする請求項2記載の導電性高分子成形体の製造方法。

【請求項4】アニリンもしくはアニリン誘導体をモノマーとし、プロトン酸、および酸化剤を用いるポリアニリンもしくはポリアニリン誘導体の重合方法において、モノマーとプロトン酸、および酸化剤を含む溶液を冷却して溶剤を凍結させた後、溶剤の融解温度以下で重合させることを特徴とする請求項2記載の導電性高分子成形体の製造方法。

【請求項5】ピロールもしくはピロール誘導体をモノマーとし、酸化剤を用いるポリピロールもしくはポリピロール誘導体の重合方法において、モノマーと酸化剤を含む溶液を冷却して溶剤を凍結させた後、溶剤の融解温度以下で重合させることを特徴とする請求項2記載の導電性高分子成形体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は導電性材料として利用される導電性高分子成形体およびその製造方法に関し、特に充填材として好適な、軽量で任意の形状に成形可能なポリアニリンもしくはポリピロール及びそれらの誘導体を連続相とするスponジ状の導電性高分子成形体およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、機能性有機材料の分野において技術革新が進み、ポリアセチレンやポリバラフェニレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン等の電子共役系高分子に電子供与性や電子受容性化合物をドーパントとして添加した導電性高分子が開発され、電極材料や導電性薄膜として一部実用化されている。このうち、ポリアニリンおよびポリピロールは導電率が高く空気中でも安定な材料として知られており電解コンデンサ固体電解質等の導電材料への応用が検討されている。また、ドーピング、脱ドーピングにともなう電荷の授受を利用した二次電池の電極活性物質としても利用されている。このように、ポリアニリンおよびポリピロールは電子工学分野を始めとする多くの分野で応用が期待されており、高導電性のポリアニリンおよびポリピロールを任意の形状で、しかも簡便な方法で製造する技術の開発が望まれている。

## 【0003】ポリアニリンの合成方法としてはベルオキ

ソ2硫酸アンモニウムや2クロム酸カリウムなどの酸化剤を用いてアニリンを酸化重合するものや、塩酸などのプロトン酸水溶液中でアニリンを電解重合する方法が知られている。これらの方法で得られるポリアニリンは粉末もしくは薄膜であり、この材料を加熱しても分解温度まで融解しないために、任意の形状の成形体を得るには粉末や薄膜を加圧成形する必要があった。また、脱ドーピングしたポリアニリンをN-メチルビロリドンなどの塩基性溶媒に溶解した溶液、およびカンファスルホン酸やドデシルベンゼンスルホン酸をドーバントとするポリアニリンをm-クレゾールに溶解した溶液も知られているが、これらの溶解度はいずれも10重量%以下であり、溶媒の沸点も高いために薄膜以外の任意の形状のポリアニリン成形体を得ることは困難であった。

【0004】ポリピロールの合成方法としては塩化第2鉄などの酸化剤を用いてピロールを酸化重合するものや、パラトルエンスルホン酸ナトリウムなどの電解質溶液中でピロールを電解重合する方法が知られている。これらの方法で得られるポリアニリンは粉末もしくは薄膜であり、この材料を加熱しても分解温度まで融解しないために、任意の形状の成形体を得るには粉末や薄膜を加圧成形する必要があった。さらにポリピロールの場合はこれを溶解する溶媒は知られておらず、従ってポリピロールの溶液も得られていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、ポリアニリンおよびポリピロールは電子工学分野を始めとする多くの分野で応用が期待されているが、従来の方法では高導電性のポリアニリンおよびポリピロールを任意の形状で、しかも簡便な方法で製造することは困難であった。

【0006】本発明の課題はこの問題を解決するためになされたもので、充填材として好適な、軽量で任意の形状に成形可能な導電性高分子を連続相とするスponジ状の導電性高分子成形体およびその製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために種々の検討を行った。その結果、導電性高分子を連続相とするスponジ状の導電性高分子成形体を、溶剤を含むポリアニリンもしくはポリアニリン誘導体を任意の成形容器中で冷却し溶剤を凍結させた後、溶剤を取り除く方法、アニリンもしくはアニリン誘導体をモノマーとし、プロトン酸、および酸化剤を用いるポリアニリンもしくはポリアニリン誘導体の重合方法において、モノマーとプロトン酸、および酸化剤を含む溶液を冷却して溶剤を凍結させた後、溶剤の融解温度以下で重合させる方法、およびピロールもしくはピロール誘導体をモノマーとし、酸化剤を用いるポリピロールもしくはポリピロール誘導体の重合方法において、モノマーと

酸化剤を含む溶液を冷却して溶剤を凍結させた後、溶剤の融解温度以下で重合させる方法で製造し得ることを見い出し、本発明に至った。

【0008】本発明において導電性高分子はπ電子共役系高分子を主な成分とする高分子化合物であり、その種類は特に限定されないが、導電性材料としての安定性と製造の容易さからポリアニリンもしくはポリアニリン誘導体、およびポリピロールもしくはポリピロール誘導体が好ましい。本発明においてポリアニリンもしくはポリアニリン誘導体はアニリン骨格を有する化合物の重合体、ポリアニリンの置換誘導体、およびこれらのポリアニリンを主な成分とする共重合体化合物であり、ポリアニリンの置換誘導体としては例えばポリアニリンにアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、フェニル基、シアノ基、ハロゲン基、スルホン基、カルボキシル基などが付加した化合物などなどが挙げられる。また、本発明においてポリピロールもしくはポリピロール誘導体はピロール骨格を有する化合物の重合体、ポリピロールの置換誘導体、およびこれらのポリピロールを主な成分とする共重合体化合物であり、ポリピロールの置換誘導体としては例えばポリピロールにアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、フェニル基などが付加した化合物などが挙げられる。

【0009】本発明に用いられるポリアニリンもしくはポリアニリン誘導体の合成方法は特に限定されず、1種類、または2種類以上のポリアニリンもしくはポリアニリン誘導体をモノマーとして酸化剤で酸化重合する方法や、電解液中で電解酸化重合する方法などで合成されるが、成形体を製造する容易さから酸化剤を用いる酸化重合が好ましい。本発明で使用できる酸化剤は特に限定されず、ペリオキソ2硫酸アンモニウム、ペルオキソ2硫酸ナトリウム、重クロム酸ナトリウム、重クロム酸カリウム、重クロム酸アンモニウム、ベンゼンキノン、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、活性二酸化マンガンなどのポリアニリンを合成する酸化剤として従来より使用されているものが用いられる。

【0010】本発明においてポリアニリンもしくはポリアニリン誘導体、およびポリピロールもしくはポリピロール誘導体の導電率は特に限定されず、ドーパントとしてプロトン酸やアニオンを含むものや、あるいはドーパントを除いた非導電性のものが使用できる。

【0011】本発明の導電性高分子成形体は以下の3つの方法で製造される。第1は溶剤を含むポリアニリンもしくはポリアニリン誘導体を冷却し、溶剤を凍結させる方法であり、第2はアニリンもしくはアニリン誘導体とプロトン酸、および酸化剤を混合し、重合反応が進行しないうちに急冷して溶剤を凍結させ、その後溶剤の融解温度以下の温度に保ってアニリンもしくはアニリン誘導体を重合する方法である。また、第3はピロールもしくはピロール誘導体をモノマーとし、酸化剤を用いるポリ

ピロールもしくはポリピロール誘導体の重合方法において、モノマーと酸化剤を含む溶液を冷却して溶剤を凍結させた後、溶剤の融解温度以下で重合する方法である。このうち、第1の方法では溶媒の凍結にともなってゲル状のポリアニリン相が濃縮され、分子鎖間に水素結合が多く形成されるために溶媒に膨潤しない導電性高分子成形体となるものと考えられる。また、第2および第3の方法では反応液が濃縮され、しかも低温で重合が進むために導電率の高いポリアニリンもしくはポリアニリン誘導体、およびポリピロールもしくはポリピロール誘導体が直接に凍結した溶剤の周囲に形成される。

【0012】本発明の導電性高分子成形体の製造方法において、使用する溶媒の種類は特に限定されず、m-クレゾール（融点5.5°C）、ジメチルホルムアミド（-61°C）、ジメチルスルホキシド（18.5°C）、N-メチルピロリドン（-24°C）<sup>o</sup>、水（0°C）やこれらおよび他の溶剤などの混合溶媒が用いられるが、第2および第3の製造方法では溶媒の凝固点以下で重合を進めるために、ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドンなどの低融点の溶媒を使用すると重合時間が長くなる。本発明の第2および第3の方法では重合時間は特に限定されず、重合温度も溶剤の凝固点以下であれば特に限定されない。本発明において、溶剤を取り除く方法は特に限定されず、そのまま凍結乾燥したり、溶剤を融解した後に流出させて行われる。

【0013】本発明の導電性高分子成形体の製造方法においてプロトン酸は電子受容性化合物とプロトンの化合物であり、ポリアニリンの場合には重合時に共存させたプロトン酸がドーパントとしてポリアニリンと相互作用し導電率を決める。電子受容性化合物の代表的なものとしてはC<sup>1-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>などのハロゲンイオン、H<sup>+</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>（Rはアルキル基またはアルケニル基）などの硫酸化合物、ベンゼンスルホン酸アニオン、p-トルエンスルホン酸アニオン、ドデシルベンゼンスルホン酸アニオンなどの芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸などの脂環族スルホン酸アニオン、HNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>などが挙げられる。

【0014】本発明において、溶剤を含むポリアニリンもしくはポリアニリン誘導体、およびアニリンもしくはアニリン誘導体とプロトン酸および酸化剤を混合した反応溶液、ピロールもしくはピロール誘導体と酸化剤を混合した反応溶液の冷却速度は生成する成形体の形状を決める上で大きな影響を及ぼす。一般には冷却速度が大きいと凍結した溶剤の粒子が小さくなるために微細な空孔を有するスponジ状成形体となり易い。

【0015】本発明の導電性高分子成形体は導電性高分子を連続相とするスponジ状のものであり、空隙の形態としては連通気泡状、独立気泡状のものがある。そのため、軽量で任意の形状に成形可能なスponジ状の導電性

高分子成形体として充填剤などに好適に使用することができる。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0017】(実施例1) 1モル/1のパラトルエンスルホン酸水溶液に等モルのアニリンを溶解し、更に酸化剤として重クロム酸アンモニウム水溶液を等モル滴下して0°Cで2時間攪拌した。得られた黒色のポリアニリンを大量のアンモニア水で洗浄し、濾過した後、N-メチルピロリドンに溶解し、さらに不溶性成分を濾別して5重量%のポリアニリンを含む溶液を得た。この溶液を-76°Cに急冷したところ凍結した。これを、そのまま2時間放置して徐々に室温まで昇温し、次に、水、メタノールで洗浄して乾燥するとスポンジ状のポリアニリン成形体が得られた。

【0018】得られたスポンジ状ポリアニリン成形体は導電率 $10^{-10}$  S/cm以下の絶縁体であったが、1Nの塩酸水溶液に浸漬したところ0.5 S/cmの導電体となった。

【0019】(実施例2) 実施例1で合成した5重量%のポリアニリンを含むN-メチルピロリドン溶液に、ポリアニリンのアニリンのモル数の2倍量のブロモオクタンを滴下し、室温で3時間攪拌してポリアニリンのN-アルキル置換体とした。反応終了後、過剰の硝酸を加えてポリ(N-オクチルアニリン)を析出させ、濾別して純水およびメタノールで交互に洗浄した。これを大量のアンモニア水で洗浄し、濾過した後、N-メチルピロリドンに溶解し、さらに不溶性成分を濾別して10重量%のポリ(N-オクチルアニリン)を含む溶液を得た。この溶液を-76°Cに急冷したところ凍結した。これを、そのまま2時間放置して徐々に室温まで昇温し、次に、水、メタノールで洗浄して乾燥するとスポンジ状のポリ(N-オクチルアニリン)成形体が得られた。

【0020】得られたスポンジ状ポリ(N-オクチルアニリン)成形体は導電率 $10^{-10}$  S/cm以下の絶縁体であったが、1Nの塩酸水溶液に浸漬したところ0.4 S/cmの導電体となった。

【0021】(実施例3) 実施例1のN-メチルピロリドンに代えてジメチルスルホキシドを使う以外は実施例1と同様の方法で3重量%のポリアニリンを含むジメチルスルホキシド溶液を得た。この溶液を-76°Cに急冷したところ凍結した。これを、そのまま2時間放置して徐々に室温まで昇温し、次に、水、メタノールで洗浄して乾燥するとスポンジ状のポリアニリン成形体が得られ

た。

【0022】得られたスポンジ状ポリアニリン成形体は導電率 $10^{-10}$  S/cm以下の絶縁体であったが、1Nの塩酸水溶液に浸漬したところ0.2 S/cmの導電体となった。

【0023】(実施例4) 1モル/1のカンファースルホン酸の水溶液に等モルのアニリンを溶解し、更に酸化剤として重クロム酸アンモニウム水溶液を等モル滴下して0°Cで2時間攪拌したところ水で膨潤したゲル状のポリアニリンが得られた。このゲル状ポリアニリンを-76°Cに急冷したところ凍結した。これを、そのまま2時間放置して徐々に室温まで昇温し、次に、水、メタノールで洗浄して乾燥するとスポンジ状のポリアニリン成形体が得られた。

【0024】得られたスポンジ状ポリアニリン成形体の導電率は室温で3 S/cmであった。

【0025】(実施例5) 1モル/1のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液に等モルのアニリンを溶解し、更にアニリンのモル数に対して等モルの重クロム酸アンモニウムおよび5倍量のドデシルベンゼンスルホン酸を含む水溶液を加え、直ちに-150°Cまで急冷したところ凍結した。これを取り出し、-10°Cの冷凍機中で24時間放置したところ全体が黒変し、ポリアニリンの重合が認められた。次に、これを徐々に室温まで昇温し、メタノールで洗浄して乾燥するとスポンジ状のポリアニリン成形体が得られた。

【0026】得られたスポンジ状ポリアニリン成形体の導電率は室温で10 S/cmであった。

【0027】(実施例6) 20重量%のドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄、および17重量%の水を含むメタノール溶液を-80°Cに冷却し、この溶液100部に対して25部のビロールを滴下して十分に混合した。得られた溶液は黄色の不均一なシャーベット状であった。これを徐々に昇温し、-25°Cで72時間放置したところ全体が黒変し、ポリビロールの重合が認められた。次に、これを室温まで徐々に昇温し、メタノールで洗浄して乾燥するとスポンジ状のポリビロール成形体が得られた。

【0028】得られたスポンジ状ポリビロール成形体の導電率は室温で40 S/cmであった。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば特に充填材として好適な、軽量で任意の形状に成形可能な導電性高分子を連続相とするスポンジ状の導電性高分子成形体およびその簡便なる製造方法を提供でき、効果は大である。